

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年11月12日
Date of Application:

出願番号 特願2002-328566
Application Number:

リ条約による外国への出願
用いる優先権の主張の基礎
なる出願の国コードと出願
号
(country code and number
of our priority application,
used for filing abroad
under the Paris Convention, is

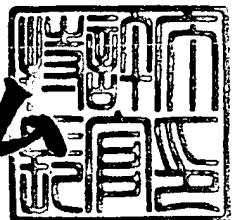
J P 2 0 0 2 - 3 2 8 5 6 6

出願人 株式会社フジクラ
Applicant(s):

2010年 2月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

細野哲弘



出証番号 出証特2010-3005500

【書類名】 特許願
【整理番号】 20020673
【提出日】 平成14年11月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 31/0224
【発明の名称】 電極基板および光電変換素子
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内
【氏名】 松井 浩志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内
【氏名】 田辺 信夫
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内
【氏名】 岡田 顯一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内
【氏名】 川島 卓也
【特許出願人】
【識別番号】 000005186
【氏名又は名称】 株式会社フジクラ
【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】**【識別番号】** 100108578**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高橋 詔男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100089037**【弁理士】****【氏名又は名称】** 渡邊 隆**【選任した代理人】****【識別番号】** 100101465**【弁理士】****【氏名又は名称】** 青山 正和**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 008707**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9704943**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極基板および光電変換素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に、金属配線層と、この金属配線層に電気的に接続された透明導電層とを有し、

前記金属配線層が絶縁層により絶縁被覆されていることを特徴とする電極基板。

【請求項 2】 前記絶縁層が、ガラス成分を含む材料から形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電極基板。

【請求項 3】 前記絶縁層が、ガラスフリットを含むペーストを印刷することにより形成していることを特徴とする請求項 2 に記載の電極基板。

【請求項 4】 前記金属配線層が、印刷法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電極基板。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の電極基板を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 6】 前記光電変換素子が色素増感太陽電池であることを特徴とする請求項 5 に記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池等の光電変換素子等に用いられる電極基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

色素増感太陽電池は、スイスのグレツツエルらにより開発されたものであり、光電変換効率が高く、製造コストが安い等の利点をもち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1、特願 2001-400593 号など参照）。

【0003】

図 8 (a)、(b) は、従来の色素増感太陽電池の一例を示すものである。こ

の色素増感太陽電池は、電極基板1上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜2を有する作用極3と、この作用極3に対向して設けられた対極4とを備えている。そして、これらの作用極3と対極4との間には、電解液が充填されることにより電解質層5が形成されている。

【0004】

前記電極基板1は、ガラス板などの基材10上に、スズ添加酸化インジウム(ITO)やフッ素添加酸化スズ(FTO)などからなる透明導電層11を形成したものである。また、酸化物半導体多孔膜2からの集電効率を向上するため、透明導電層11の上に、金、白金、銀などからなる格子状の金属配線層12が設かれている。さらに、金属配線層12や透明導電層11の表面は、金属配線層12の腐食、電解質層5との短絡や漏れ電流(逆電子移動)等による出力低下などの不都合を抑制するため、ITO、FTO、酸化チタン、酸化亜鉛などの酸化物半導体からなる遮蔽層13により被覆されている。

また、電解質層5に代えて、p型半導体などからなる固体の電荷移送層6を用いることもある。

この色素増感太陽電池においては、基材10側から太陽光などの光が入射すると、作用極3と対極4との間に起電力が生じるようになっている。

【0005】

【特許文献1】

特開平01-220380号公報

【非特許文献1】

ミカエル・グレーツェル(M. Graetzel)ら、ネイチャー(Nature)誌、(英国)、1991年、第737号、p. 353

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

前記遮蔽層13の形成は、スパッタ法やスプレー熱分解法(SPD)などの薄膜形成法を用いて、酸化物半導体からなる膜を金属配線層12上に成膜することにより行うことができる。しかし、透明導電層11や金属配線層12の表面はボ

イドや亀裂、粒界などの微細な凹凸形状（プロファイル）を呈しているため、緻密な遮蔽層13を均一に形成することは難しく、遮蔽層13の形成不良により、金属配線層12が露出された未被覆部分が生じることがある。この場合、金属配線層12の腐食や、金属配線層12から電解質層5などへの逆電子移動による漏れ電流の発生等による出力低下などの不都合を抑制する効果が低下し、該太陽電池（セル）の特性を著しく損ねるおそれがある。

遮蔽層13の形成不良を抑制するため、遮蔽層13の被覆厚を厚くすると、光電子移動の阻害を生じたり、光透過率の低下のため、却って光電変換効率を低下させるおそれがある。

【0007】

例えば、金属配線層12の形成を、金属微粒子などの導電性粒子と、ガラスフリットなどの結合剤とを主成分とする導電性ペーストを用いて行う場合、金属配線層12の導電率の点からは、結合剤の配合比は少ないほうがよいが、金属配線層12の内部や表面にボイドやピンホールなどの微細かつ急峻な凹凸、影部が生じやすく、遮蔽層の形成が困難である。結合剤の配合比を増やすと、金属配線層12の導電率が低下するため、集電効率が低下し、セル特性を著しく損ねるおそれがある。

【0008】

また、電極基板1に金属配線層12を設けず、酸化物半導体多孔膜2からの集電を透明導電層11のみで行おうとすると、透明導電層11を構成するFTOなどの半導体の比抵抗が $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 程度と、金、銀などの金属の100倍以上となることから、特に大面積セルの場合に光電変換効率の低下が著しくなる。透明導電層11の抵抗を下げるため、その厚さを大きくすると、該透明導電層11の光透過性が著しく低下し、やはり、光電変換効率の低下となる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、金属配線層と透明導電層を有する電極基板において、金属配線層の腐食や金属配線層からの漏れ電流による特性の劣化を抑制することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するため、基材上に、金属配線層と透明導電層を有し、金属配線層と透明導電層とが電気的に接続されている電極基板であって、少なくとも前記金属配線層の表面が、絶縁層により絶縁被覆されていることを特徴とする電極基板を提供する。

このような電極基板によれば、金属配線層が電解質溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制することができる。従って、導電性に優れる電極基板となる。

絶縁層は、ガラス成分を含む材料から形成することが好ましく、特に、ガラスフリットを含むペーストの印刷により形成することが好ましい。これにより、金属配線層を確実に絶縁遮蔽できる絶縁層を容易に形成することができる。

また、金属配線層は、印刷法により形成することが好ましい。これにより、所望のパターンを有する金属配線層を容易に形成することができる。

さらに本発明は、上述の電極基板を有する光電変換素子を提供する。これにより、電極基板の金属配線層の腐食や漏れ電流などによる出力の低下を抑制し、光電変換効率の高い光電変換素子を得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。図1 (a) は、本発明の光電変換素子の一例を示す断面図であり、図1 (b) は、この光電変換素子に用いられている電極基板1を示す断面図である。

図1中、図8で用いた符号と同一の符号は、図1の構成と同様のものであることを意味する。この光電変換素子は、従来のものと同様の作用効果により、基材10側から太陽光などの光が入射すると、作用極3と対極4との間に起電力が生じ、これにより電力が得られる色素増感太陽電池である。

本実施の形態の光電変換素子が従来のものと異なる点は、図1 (b) に示すように、電極基板1が、基材10上に、透明導電層11と、この透明導電層11の上に形成された金属配線層12と、この金属配線層12の表面を被覆する絶縁層14とを備えており、この絶縁層14により、金属配線層12の上が被覆されていることである。

【0011】

基材10の材料としては、用途上、光透過性の高いものが好ましく、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、ポリカーボネート（P C）、ポリエーテルスルホン（P E S）などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

【0012】

透明導電層11は、基材10上に、金属配線層12の形成領域より広い領域に亘って形成されており、その材料としては特に限定されるものではないが、例えば、スズ添加酸化インジウム（I T O）、酸化スズ（S n O₂）、フッ素添加酸化スズ（F T O）等の導電性金属酸化物が挙げられる。

透明導電層11を形成する方法としては、透明導電層11の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、スパッタ法、蒸着法、S P D法、C V D法などが挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常0.001 μm～10 μm程度の膜厚に形成される。

【0013】

金属配線層12は、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどの金属を、図2にしめすように格子状、縞状、櫛型などのパターンにより、配線として形成したものである。電極基板1の光透過性を著しく損ねないためには、各配線の幅を1000 μm以下と細くすることが好ましい。金属配線層12の各配線の厚さ（高さ）は、特に制限されないが、0.1～10 μmとすることが好ましい。

【0014】

金属配線層12を形成する方法としては、例えば、導電粒子となる金属粉とガラス微粒子などの結合剤を配合してペースト状にし、これをスクリーン印刷法、メタルマスク法、インクジェット法などの印刷法を用いて所定のパターンを形成するように塗膜し、加熱して焼成によって導電粒子を融着させる方法が挙げられる。焼成温度としては、例えば、基材10がガラスである場合には600℃以下、より好ましくは550℃以下とすることが好ましい。この他、スパッタ法、蒸

着法、メッキ法などの形成方法を用いることもできる。

導電性の観点から、金属配線層12の体積抵抗率は、 $10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。金属配線層12の表面は滑らかであることが好ましいが、多少の起伏や凹凸等の存在は差し支えない。

【0015】

絶縁層14は、樹脂、セラミックス、ガラス等の絶縁材料を1種類または複数種類用い、1層または複数層、金属配線層12が形成された領域の上に重ねて成膜することにより、形成することができる。絶縁層14が形成される領域は、光の入射や透明導電層11への電荷移動をさほど阻害しない程度であれば、金属配線層12のパターンの周辺に、はみ出してもよい。

【0016】

絶縁層14の形成方法としては、必ずしも限定されるものではないが、ガラスフリットに適宜の増粘剤、結合剤、分散剤、溶剤などを配合してなるガラスペーストを用いて、スクリーン印刷法、メタルマスク法、インクジェット法などの印刷法により、金属配線層12のパターンに重なるように塗膜し、加熱して焼成する方法は、パターン形成の容易性、コスト面などの観点から好適である。焼成温度としては、600℃以下、より好ましくは550℃以下とすることが好ましい。このような温度で焼成可能なガラスとしては、非晶質もしくは結晶性ガラス系として、酸化鉛系、ホウ酸鉛系、ホウ酸鉛ビスマス系といった市販の含鉛系ハンダガラスのほか、非鉛系ハンダガラス等を用いることができる。絶縁層14の層数は1層としても複数層としてもよく、複数層とする場合は、1種類のガラスペーストを2回以上成膜してもよいし、または、溶融温度が異なる2種類以上のガラスペーストを用いてもよい。

【0017】

上述のようにして作製された電極基板1の表面上には、増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜2が形成されており、電極基板1と酸化物半導体多孔膜2により、光電変換素子の作用極3が構成される。

【0018】

酸化物半導体多孔膜2は、酸化チタン(TiO_2)、酸化スズ(SnO_2)、酸

化タングステン (WO_3) 、酸化亜鉛 (ZnO) 、酸化ニオブ (Nb_2O_5) などの1種または2種以上を複合させた平均粒径1～1000nmの酸化物半導体微粒子からなり、厚さが0.5～50μm程度の多孔質の薄膜である。

【0019】

酸化物半導体多孔膜2を形成するためには、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルーゲル法により調整できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピンドルコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布するほか、コロイド溶液中に電極基板1を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板1上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

【0020】

酸化物半導体多孔膜2に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ビピリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体多孔膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

【0021】

電解質層5を形成するための電解液としては、酸化還元対を含む有機溶媒や室温溶融塩などを用いることができる。前記有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-アブチロラクトンなどが例示される。また、室温溶融塩としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンなどからなる塩類が例示される。

【0022】

前記電解液に含有される酸化還元対としては、特に限定されることなく、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。

この電解液には、必要に応じてtert-ブチルピリジンなどの添加物を添加することができる。また、適当なゲル化剤によりゲル化させて流動性を抑制したものを用いてもよい。

【0023】

また、電解質層5に代えて、p型半導体などからなる固体の電荷移送層6を用いることもできる。前記p型半導体としては、例えば、ヨウ化銅、チオシアノ化銅などの一価銅化合物を好適に用いることができる。電荷移送層6の形成方法は特に制限されず、公知の方法を適用することができるが、例えば、キャスティング法、スパッタ法、蒸着法などが例示される。また、この電荷移送層6には、層形成の必要に応じて添加物を含んでいてもよい。

【0024】

対極4としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体からなる薄膜を形成したもの、あるいは、基板上に、金、白金、炭素系材料などの導電性材料を蒸着、塗布などすることにより電極を形成したものを用いることができる。また、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体の薄膜上に白金、カーボンなどの層を形成したものとすることもできる。

【0025】

このような対極4を作製する方法としては、例えば、塩化白金酸の塗布後に熱処理することにより、白金層を形成する方法が挙げられる。または、蒸着法やスパッタ法によって電極を基板上に形成してもよい。

また、電解質層5に代えて電荷移送層6を用いた場合は、該電荷移送層6上に、対極4の電極となる導電性材料を直接スパッタや塗布などの方法により層形成する方法を用いることもできる。

【0026】

本実施の形態の電極基板によれば、透明導電層11と金属配線層12とが接触していて、電気的に接続されているので、酸化物半導体多孔膜2からの電子を、透明導電層11により集電し、さらに、金属配線層12を介して集電効率を高めることができる。また、金属配線層12が電解質層5の溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制することができる。従って、導電特性に優れる電極基板1とすることができますので、本実施の形態の電極基板を用いて、光電変換素子の作用極を構成することにより、金属配線層12と電解質層5との接触を防止し、腐食や、漏れ電流による出力の低下を抑制し、光電変換効率の高い光電変換素子を製造することができる。

【0027】

図3は、本発明の電極基板の第2の実施の形態を示す概略断面図である。この例の電極基板1では、金属配線層12が基材10の上に設けられており、透明導電層11は、金属配線層12の上を跨り、該金属配線層12が形成されている領域より広い領域に亘って、形成されている。また、絶縁層14は、透明導電層11の上に、金属配線層12のパターンに重ね合わされて、金属配線層12の上面と側面を被覆するように形成されている。つまり、絶縁層14は、透明導電層11を介して、金属配線層12の上に設けられている。

このような電極基板1によれば、上記第1の実施の形態の電極基板1と同様に、絶縁層14により金属配線層12を絶縁遮蔽することができるので、漏れ電流の発生を抑制し、導電特性に優れる電極基板1とすることができます。また、この電極基板1を用いても、光電変換効率の高い光電変換素子を製造することができる。

【0028】

本発明の電極基板の他の実施の形態を示す。

第3の実施の形態の電極基板は、図4に示すように、基材10上に透明導電層11が形成されており、この透明導電層11上に、格子状などのパターンとして、金属配線層12が形成されている。そして、透明導電層11の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層13が設けられ、金属配線層12の上に絶縁層14が

形成されている。

また、第4の実施の形態の電極基板は、図5に示すように、基材10上に、格子状などのパターンとして、金属配線層12が形成されており、この金属配線層12の上に、該金属配線層12が形成された領域より広い領域に亘って、透明導電層11が形成されている。そして、透明導電層11の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層13が設けられている。さらに、絶縁層14が、遮蔽層13の上に、金属配線層12のパターンに重ね合わされて、金属配線層12の上面と側面を被覆するように形成されている。

金属配線層12と比較すれば問題は小さいが、透明導電層11からの逆電子移動も指摘されていることから、図4や図5に示すように、透明導電層11の上に遮蔽層13を設けることにより、より高い遮蔽効果を得ることができる。

【0029】

遮蔽層13の材料としては、酸化還元種を含む電解液との電子移動反応速度が低く、かつ光透過性や、光電子の移動能が高い化合物が選択され、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化スズ、フッ素添加酸化スズ(FTO)、スズ添加酸化インジウム(ITO)などが例示される。

遮蔽層13は、透明導電層11への電子移動を妨げない程度に薄く形成されていることが必要であり、10～3000nm程度の厚さとすることが好ましい。遮蔽層13の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、SPD法、スピンドル法、ディップピング法、ドクターブレード法などが挙げられる。しかし、これらの方法では、遮蔽層13の緻密さや、基材10の表面形状への適応性が必ずしも十分とは言えず、金属配線層12の遮蔽性能を十分に得ることが難しい。このため、遮蔽層13を形成した場合にも、金属配線層12の上に、直接、あるいは、透明導電層11や遮蔽層13等を介して、絶縁層14を形成することが必要であり、これにより、金属配線層12の絶縁遮蔽を十分に行うことができる。

【0030】

遮蔽層13を形成する方法としては、特に限定ではなく、例えば、目的化合物である酸化物半導体またはその前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD法などの乾式法(気相法)により製膜する方法が挙げられる。例えば金属などの前駆体を製膜

した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより、遮蔽層 13 を得ることができる。

湿式法の場合、目的化合物またはその前駆体を含有する液をスピンドルコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布したのち、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより、遮蔽層 13 を得ることができる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。緻密な膜を得るためにには、分散液より溶液がより好ましい。

遮蔽層 13 を形成する他の方法として、例えば、スプレー熱分解法（S P D）を用い、透明導電層 11 を有する基材 10 を加熱した状態で、この基材 10 に向けて遮蔽層 13 の前駆体となる物質を噴霧して熱分解させ、目的とする酸化物半導体に変化させることにより、遮蔽層 13 を形成する方法を用いることもできる。

このようにして、透明導電層 11 を遮蔽するための遮蔽層 13 を設けることにより、透明導電層 11 からの逆電子移動を抑制することができるので、本実施の形態の電極基板を用いることにより、光電変換効率の高い光電変換素子を作製することができる。

【0031】

また、遮蔽層 13 には、特性上の必要に応じて、例えば絶縁層 14 とは異なる目的での保護層としての効果を持たせることができる。

例えば、図 6 に、本発明の第 5 の実施の形態の電極基板を示す。この電極基板 1においては、遮蔽層 13 が、透明導電層 11 の上のみならず、金属配線層 12 や絶縁層 14 の上まで跨って形成されている。これにより、遮蔽層 13 を金属配線層 12 や絶縁層 14 の保護層としても用いることができる。

【0032】

本発明の電極基板のさらに他の実施の形態を示す。図 7 は、本発明の第 6 の実施の形態の電極基板を示す概略断面図である。この電極基板 1 は、第 1 の透明導電層 11a の上に、格子状、縞状、櫛型など、配線状のパターンとして金属配線層 12 が形成されており、この金属配線層 12 の上に、該金属配線層 12 を被覆

するための絶縁層14が設けられている。さらに、金属配線層12や絶縁層14の上を跨って、第2の透明導電層11bが形成されている。つまり、金属配線層12や絶縁層14が、第1の透明導電層11aと第2の透明導電層11bの間に挟まれたようになっている。第1および第2の透明導電層11a、11bは、上述の透明導電層11と同様のものであり、ITO、FTO等の導電性金属酸化物からなる薄膜である。

このような電極基板1によれば、絶縁層14により、金属配線層12の絶縁遮蔽を行うとともに、第2の透明導電層11bにより、金属配線層12や絶縁層14を保護することができる。また、第1の透明導電層11aに併せて第2の透明導電層11bを有することにより、集電効率の向上が期待できる。

【0033】

以上、本発明を好適な実施の形態に基づいて説明してきたが、本発明はこの実施の形態のみに限定されるものではなく本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

例えば、本発明の電極基板は、光化学電池や光センサーなど、太陽電池以外の光電変換素子にも応用することができる。この場合にも、電極基板1の金属配線層12が絶縁層14により被覆され、金属配線層12への電解質溶液等の接触が防止されているので、腐食や短絡などの不都合が抑制され、品質の劣化や、光電変換特性、光応答性などの低下を抑制することができる。

【0034】

以下、本発明を具体例により詳しく説明する。

<実施例1>

〔電極基板の作製〕

透明導電層11(11a)および基材10として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この表面に、印刷用銀ペースト(焼結後の体積抵抗率が $3 \times 10^{-6} \Omega$ のもの)を格子状にスクリーン印刷し、10分間のレベリング後、135℃、20分間熱風循環炉で乾燥し、550℃、15分間かけて焼成して、銀回路からなる金属配線層12を形成した。金属配線層12の回路幅は150μm、膜厚は5μmであった。

CCDカメラを用いて位置合わせを行いながら、スクリーン印刷により、金属配線層12と重ね合わせてガラスペーストを印刷し、10分間のレベリング後、135℃、20分間熱風循環炉で乾燥し、550℃、15分間かけて焼成して、絶縁層14を形成した。得られた絶縁層14の幅は250μm、ガラス基板の表面からの膜厚は10μmであった。このため、金属配線層12上には、約5μmの厚さで絶縁層14が形成されたことになる。

この絶縁層14の表面を走査電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、ガラスフリット粒は溶融して互いに融着しており、絶縁層14の表面は緻密であって、顕著なピンホールなどの欠陥がないことが分かった。

さらに、SPD法により、金属配線層12や絶縁層14の上を跨るようにして、保護層、遮蔽層13を兼ねた第2の透明導電層11bとなるFTO膜を形成し、図6（および図7）に示す構成の電極基板1を作製した。

【0035】

[光電変換素子の作製]

得られた電極基板1の上に、酸化チタン（平均粒径25nm）の分散水溶液を塗布し、乾燥後、450℃にて1時間加熱処理することにより、厚さ10μmの酸化物半導体多孔膜2を形成した。さらに、ルテニウムビピリジン錯体（N3色素）のエタノール溶液中に8時間浸漬して色素担持させ、作用極3を作製した。

対極4として、白金スパッタFTOガラス電極基板を用い、この対極4と前記作用極3とを、50μm厚の熱可塑性ポリオレフィン樹脂シートをスペーサーとして介在させた状態で対向させ、前記樹脂シートの熱溶融により、両電極3、4を固定した。この際、電解質の注液口とするため、対極4側の一部を空けておいた。この注液口から、0.5Mのヨウ化物塩と0.05Mのヨウ素とを主成分に含むメトキシアセトニトリル溶液を注入して電解質層5を形成したのち、周辺部と注液口とをエポキシ系封止樹脂により本封止し、集電部に銀ペーストを塗布して試験セルとなる光電変換素子を作製した。

この試験セルの光電変換特性を、エアマス（AM）が1.5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は3.0%であった。

【0036】

<実施例2>

〔電極基板の作製〕

基材10として、100mm×100mmの耐熱ガラス基板を用い、この表面に、実施例1と同様の手順により、印刷用銀ペーストを用いて、回路幅50μm、膜厚5μmの金属配線層12を形成したのち、この金属配線層12の上にSPD法により透明導電層11となるFTO膜を形成した。さらに、実施例1と同様の手法を用いて、ガラスペーストの印刷により、金属配線層12のパターンに合わせて絶縁層14を形成して、図3に示す構成の電極基板1を作製した。

〔光電変換素子の作製〕

この電極基板1を用いて、実施例1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス(AM)が1.5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は2.5%であった。

【0037】

<実施例3>

〔電極基板の作製〕

透明導電層11および基材10として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この表面に、アディティブめっき法により、回路幅50μm、膜厚5μmの金回路からなる金属配線層12を形成した。この金属配線層12上に実施例1と同様の手法を用いて、ガラスペーストの印刷により、金属配線層12のパターンに合わせて絶縁層14を形成して、図1(b)に示す構成の電極基板1を作製した。

〔光電変換素子の作製〕

この電極基板1を用いて、実施例1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス(AM)が1.5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は3.3%であった。

【0038】

<比較例1>

〔電極基板の作製〕

基材10として、100mm×100mmの耐熱ガラス基板を用い、この表面

に、実施例1と同様の手順により、印刷用銀ペーストを用いて回路幅 $100\mu\text{m}$ 、膜厚 $5\mu\text{m}$ の金属配線層12を形成したのち、この金属配線層12上に実施例2と同様の手順により、透明導電層11および遮蔽層13となるFTO膜を形成して、電極基板1を作製した。

[光電変換素子の作製]

この電極基板1を用いて、実施例1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルに注液された電解質を観察したところ、注液直後には茶褐色を呈していたものが、数分後には、ほぼ透明に変わっていた。これは、電解質中の I_3^- イオンが、銀回路の遮蔽が不十分であるため、露出されている銀と反応して I^- に還元されたものと考えられる。また、この試験セルの光電変換特性を、エアマス(AM)が1.5の擬似太陽光により評価したところ、光電変換効率は0.24%であった。

のことから、絶縁層14を設けない場合、銀回路の遮蔽が不十分であり、光電変換素子の光電変換効率が低下しやすいことが分かる。

【0039】

<比較例2>

[電極基板の作製]

透明導電層11および基材10として、 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ のFTO膜付きガラス基板を用い、この表面に、アディティブめっき法により、回路幅 $50\mu\text{m}$ 、膜厚 $5\mu\text{m}$ の金回路からなる金属配線層12を形成した。この金属配線層12上に、実施例2と同様の手法を用いて、透明導電層11および遮蔽層13となる厚さ 300nm のFTO膜を形成して、電極基板1を作製した。

このようにして形成された電極基板1の表面をSEM、EDXにより観察したところ、金属配線層12の底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われる潜り込みがあり、この潜り込みの影部分にはFTOの被覆が形成されていなかった。

[光電変換素子の作製]

この電極基板1を用いて、実施例1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス(AM)が1.

5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は0.30%であった。このことから、導電層の遮蔽のため、絶縁層14を設けず、遮蔽層13のみを設けた場合、金属配線層12が露出されやすくなり、金属配線層12が露出された場合、光電変換素子の光電変換効率が著しく低下することがあり、問題であることが分かる。

【0040】

＜比較例3＞

〔電極基板の作製〕

透明導電層11および基材10として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この表面に金属配線層12を設けることなく、FTO膜付きガラス基板そのものを電極基板1として用いて、実施例1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス(AM)が1.5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は0.11%であった。このことから、金属配線層12を設けない場合、電極基板1の抵抗が大きいために光電変換素子の光電変換効率が低くなっていることが分かる。

【0041】

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の電極基板は、基材上に、金属配線層と、この金属配線層に電気的に接続された透明導電層を有し、前記金属配線層が絶縁層により絶縁被覆されているものであるので、金属配線層が電解質溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制することができる。また、透明導電層のみを電極の導電体として用いた場合に比べて、抵抗を下げ、導電性に優れた電極基板を得ることができる。

【0042】

このような電極基板を光電変換素子に用いた場合には、酸化物半導体多孔膜を通してくる電子を、透明導電層を介して集電し、さらに金属配線層により集電効率を向上することができる。このため、該電極基板の抵抗を低下させるとともに、金属配線層の腐食等による品質の劣化、漏れ電流等による出力の低下などの不都合を抑制することができるので、例えば、絶縁層を設けない場合に比べて、例

えば、100mm角級の大面積セルにおいても、光電変換効率を大幅に向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の（a）光電変換素子、および（b）電極基板の一例を示す断面図である。

【図2】 金属配線層の概略形状の一例を示す部分平面図である。

【図3】 本発明の電極基板の第2の実施の形態を示す断面図である。

【図4】 本発明の電極基板の第3の実施の形態を示す断面図である。

【図5】 本発明の電極基板の第4の実施の形態を示す断面図である。

【図6】 本発明の電極基板の第5の実施の形態を示す断面図である。

【図7】 本発明の電極基板の第6の実施の形態を示す断面図である。

【図8】 従来の光電変換素子の一例を示す断面図である。

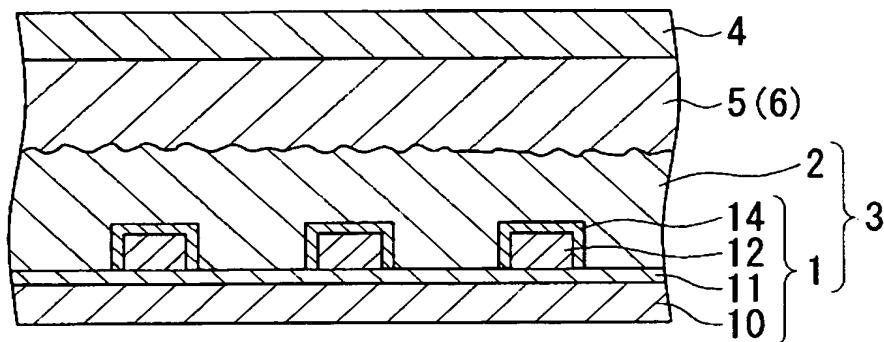
【符号の説明】

1…電極基板、10…基材、11…透明導電層、12…金属配線層、13…遮蔽層、14…絶縁層。

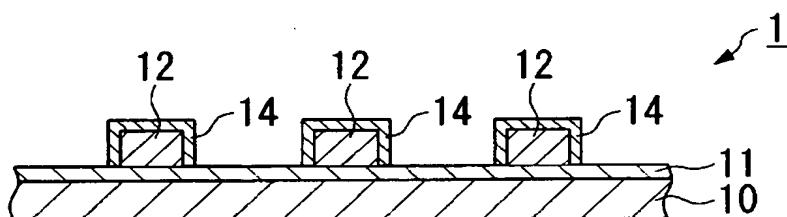
【書類名】 図面

【図 1】

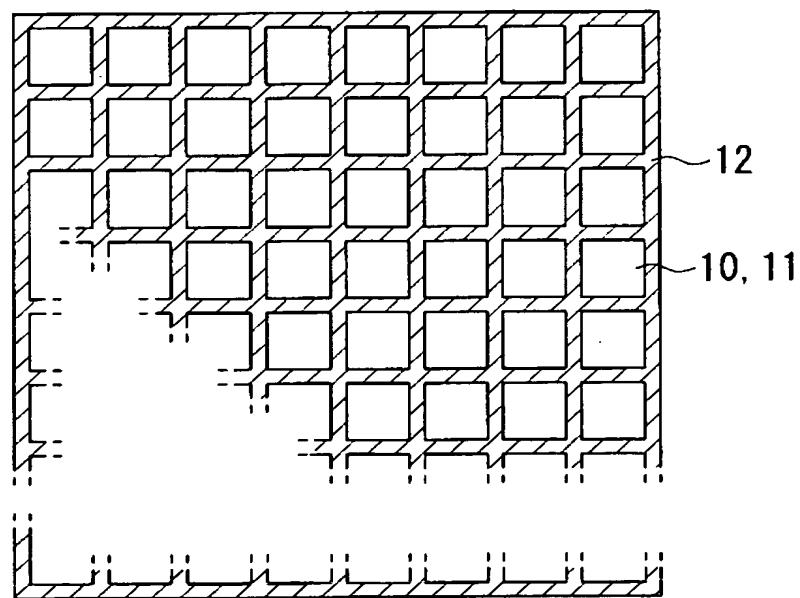
(a)



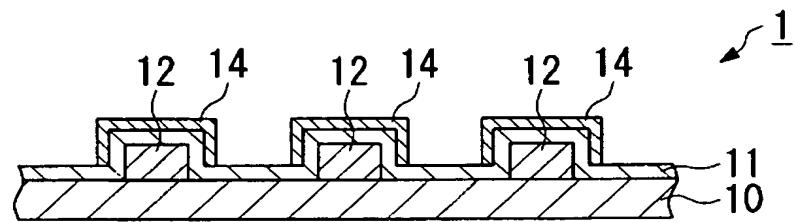
(b)



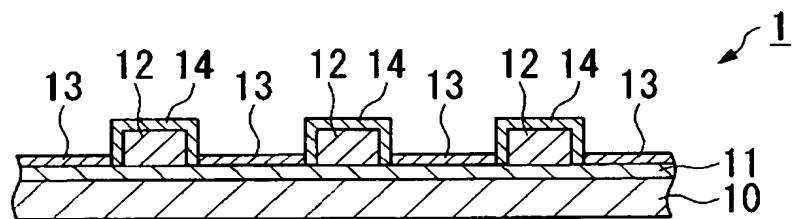
【図 2】



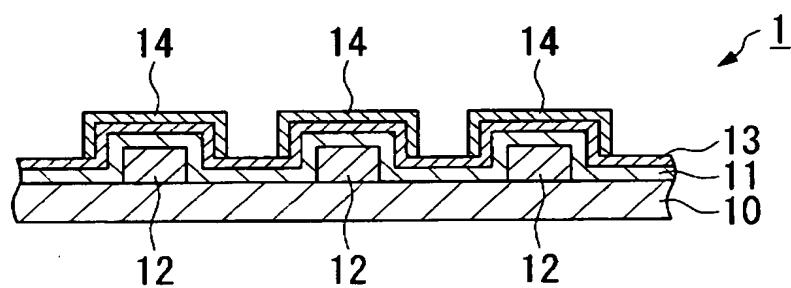
【図3】



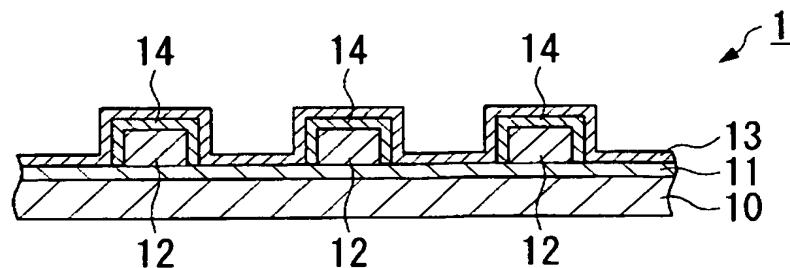
【図4】



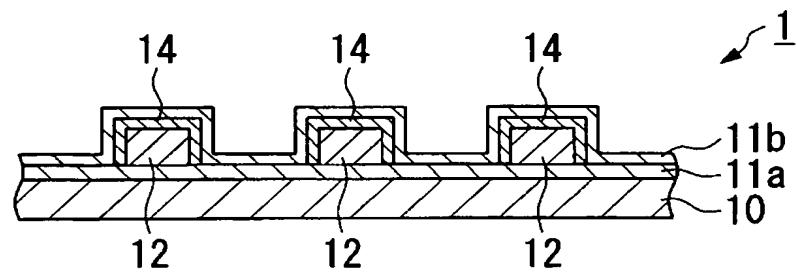
【図5】



【図6】

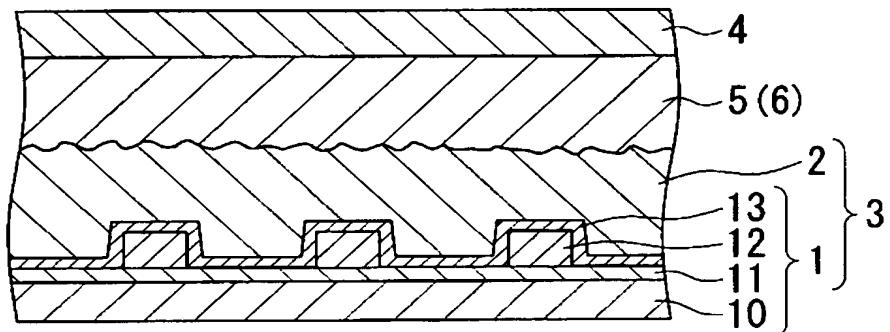


【図7】

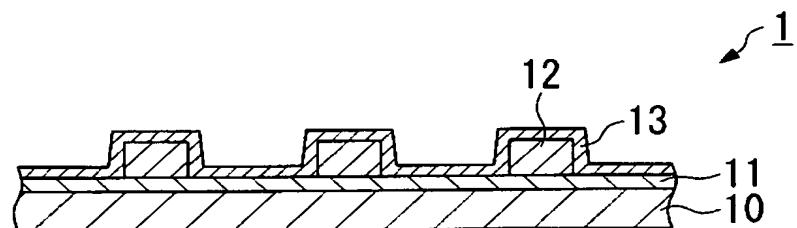


【図8】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属配線層 12 と透明導電層 11 を有する電極基板 1 において、金属配線層 12 の腐食や金属配線層 12 からの漏れ電流による特性の劣化を抑制する。

【解決手段】 前記金属配線層 12 の表面を、絶縁層 14 により絶縁被覆する。このような電極基板 1 を用いて光電変換素子を構成することにより、金属配線層 12 が電解質溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制し、光電変換効率の高い光電変換素子を得ることができる。絶縁層 14 は、ガラス成分を含む材料から形成することが好ましく、特に、ガラスフリットを含むペーストの印刷により形成することが好ましい。また、前記金属配線層 12 は、印刷法により形成することが好ましい。

【選択図】 図 1

特願 2002-328566

出願人履歴情報

識別番号

[000005186]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1992年10月 2日

名称変更

東京都江東区木場1丁目5番1号

株式会社フジクラ